

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-233439

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

B29C 55/02
B29C 41/24
C08J 5/18
// B29K 77:00
B29K 79:00
B29L 7:00

(21)Application number : 11-038470

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 17.02.1999

(72)Inventor : MIMURA TAKASHI
KOJIMA SATOSHI
TANAKA SHOTARO

(54) PRODUCTION OF HEAT RESISTANT RESIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a novel heat resistant resin film in place of a metal belt method which deteriorates the quality of the film by flaws and corrosion.

SOLUTION: A layer containing a heat resistant resin as a main component which is dissolved in a solvent is applied at least on one side of a polyester film which was stretched biaxially to complete crystal orientation. The coated film, after being dried, is subjected to a process in which the heat resistant film layer is peeled off from the polyester film, a process in which the separated heat resistant film is stretched in the longitudinal direction and/or in the width direction, and a process in which the stretched film is heat-set.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-233439
(P2000-233439A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 0 7 1
41/24		41/24	4 F 2 0 5
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 F 2 1 0
// B 2 9 K 77:00			
79:00			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-38470

(22) 出願日 平成11年2月17日 (1999.2.17)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 三村 尚

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小島 聡史

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田中 正太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱樹脂フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 傷や腐食によりフィルム品質に重大な欠点を及ぼす金属ベルト方式に代わる新規な耐熱樹脂フィルム製造方法を提供する。

【解決手段】 2軸方向に延伸され結晶配向が完了したポリエステルフィルムの少なくとも片面に溶媒に溶解した耐熱樹脂を主成分とする層を塗布し、その後、乾燥工程を経てポリエステルフィルムから該耐熱樹脂層を剥離する工程と、剥離した該耐熱性フィルムを長手方向および/または幅方向に延伸する工程と、延伸後熱固定する工程を有することを特徴とする耐熱樹脂フィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 軸方向に延伸され結晶配向が完了したポリエステルフィルムの少なくとも片面に溶媒に溶解した耐熱樹脂を主成分とする層を塗布し、その後、乾燥工程を経てポリエステルフィルムから該耐熱樹脂層を剥離する工程と、剥離した該耐熱性フィルムを長手方向および／または幅方向に延伸する工程と、延伸後熱固定する工程を有することを特徴とする耐熱樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 2】 耐熱樹脂が、芳香族ポリアミドおよび／または芳香族ポリイミドであることを特徴とする請求項 1 記載の耐熱樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 3】 耐熱樹脂が、パラ配向系芳香族ポリアミドであることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の耐熱樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 4】 乾燥工程と延伸工程の中間に、水槽に浸漬する工程を有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の耐熱樹脂フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱樹脂フィルムの製造方法に関する。更に詳しくは、耐熱樹脂層の表面欠点が少なく、生産性に優れた耐熱樹脂フィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、耐熱樹脂フィルムを製造する方法としては、溶媒に溶解させた耐熱性樹脂を金属ベルト上に塗布し、乾燥、剥離を経て、必要に応じて縦横に延伸し、熱固定する方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、金属ベルトは通常エンドレスベルトであり、耐熱樹脂の塗布、乾燥、剥離が繰り返して行われている。繰り返して使用されることで金属ベルトは傷や腐食によるピンホール発生が発生し、それが塗布された耐熱樹脂の表面欠点として現れる問題があった。またベルトの傷を懸念して塗布するための T 字状口金を接近させることが困難であり、高速製膜が難しいという問題があった。

【0004】 本発明は、これらの欠点を解消する耐熱樹脂フィルムの製造方法を提案するものであり、金属ベルトに起因するフィルム欠点がなく、製膜速度が向上する耐熱樹脂フィルムの製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 かかる目的を達成する本発明の耐熱樹脂フィルムの製造方法は、2 軸方向に延伸され結晶配向が完了したポリエステルフィルムの少なくとも片面に溶媒に溶解した耐熱樹脂を主成分とする層を塗布し、その後、乾燥工程を経てポリエステルフィルムから該耐熱樹脂層を剥離する工程と、剥離した該耐熱性フィルムを長手方向および／または幅方向に延伸する工

程と、延伸後熱固定する工程を有することを特徴とする耐熱樹脂フィルムの製造方法を特徴とするものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明において、ポリエステルフィルムのポリエステルとは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンナフタレートなどであって、これらの 2 種以上が混合されたものであってもよい。また、これらと他のジカルボン酸成分やジオール成分が共重合されたものであってもよいが、この場合は、結晶配向が完了したフィルムにおいて、その結晶化度が 25 % 以上、好ましくは 30 % 以上、更に好ましくは 35 % 以上のものが好ましい。また内層と表層の 2 層以上の複合体フィルムであってよい。

【0007】 例えば、内層部に実質的に粒子を含有せず、表層部に粒子を含有させた層を設けた複合体フィルム、内層部に粗大粒子を有し、表層部に微細粒子を含有させた積層体フィルム、内層部が微細な気泡を含有した層であって表層部は実質的に気泡を含有しない複合体フィルムなどが挙げられる。また、上記複合体フィルムは内層部と表層部が異種のポリマーであっても同種のポリマーであってもよいが、耐熱樹脂を塗布する面はポリエステルである必要があり、好ましくはポリエステルのホモポリマーであるのが望ましい。表層部結晶化度が 25 % 未満の場合には、塗布、乾燥後の耐熱樹脂フィルムの剥離が困難になる場合がある。

【0008】 上述したポリエステルは、その極限粘度（25℃の o-クロロフェノール中で測定）は 0.4～1.2 dl/g が好ましく、0.5～0.8 dl/g であるのがより好ましい。本発明において、ポリエステルフィルムは 2 軸方向に延伸され結晶配向が実質的に完了したものである必要がある。

【0009】 2 軸配向しているとは、未延伸すなわち結晶配向が完了する前の熱可塑性フィルムを長手方向および幅方向にそれぞれ 2.5～5.0 倍程度延伸し、その後熱処理により結晶配向を完了させたものであり、広角 X 線回折で 2 軸配向のパターンを示すものをいう。ポリエステルフィルムが 2 軸配向していない場合には、耐熱樹脂フィルムの剥離が困難となる。2 軸配向ポリエステルフィルムの結晶化度は 25 % 以上、好ましくは 30 % 以上、更に好ましくは 35 % 以上であるのが望ましい。2 軸配向していても結晶化度が 25 % 未満の場合には耐熱樹脂フィルムの剥離応力が大きくなり、破れなどの欠点が発生する場合がある。

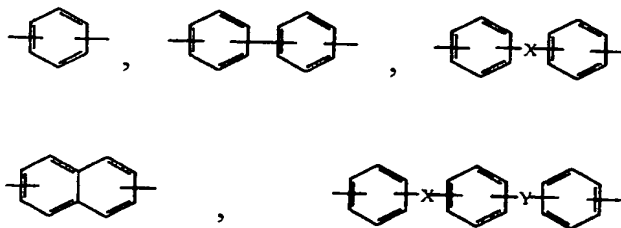
【0010】 本発明において、2 軸配向ポリエステルフィルムの厚みは、特に限定されないが、支持体としての強度、寸法安定性の点から 5 μm 以上、好ましくは 10 μm 以上、更に好ましくは 20 μm 以上であるのが望ましい。厚みが薄すぎると塗布、乾燥などでのシワの発生

や乾燥温度によっては熱収縮による平面性の悪化などの欠点が生じる場合がある。また該ポリエステルフィルムは幅方向の熱収縮率(125℃×30分)が1%以下、好ましくは0.5%以下、更に好ましくは0.2%以下であるのが望ましい。幅方向の熱収縮率が大きい場合、塗布後の乾燥工程でのポリエステルフィルム支持体の平面性の悪化に起因する耐熱フィルムの厚み斑になる場合がある。ポリエステルフィルムのヤング率は、好ましくは長手方向、幅方向とも3GPa以上、より好ましくは4GPa以上であるのが望ましく、3GPa未満の場合には、支持体の寸法安定性が不足する場合がある。

【0011】本発明においては、上記二軸配向ポリエステルフィルムの少なくとも片面に溶媒に溶解する耐熱樹脂を塗布するが、ここで用いられる溶媒は、特に限定されるものではなく所望の耐熱樹脂が溶解するものであればよい。好ましい溶媒としては双極性非プロトン溶媒が良く知られており、その一例としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。もちろん、他の溶媒、例えば硫酸、塩化メチレン、四塩化炭素などのハロゲン含有溶媒、芳香族系溶媒、アルコール、ケトン、水なども使用することができる。

【0012】本発明における耐熱樹脂とは、ガラス転移点が200℃以上および/または300℃以下に融点または分解点を持たない樹脂が好ましく、その一例を挙げれば、芳香族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリイミド系樹脂およびその前駆体、ポリアミドイミド系樹脂およびその前駆体、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリベンゾイミダゾールおよびその前駆体、ポリベンキサゾールおよびその前駆体、ポリベンキ

【化3】



【0017】特に、上記一般式2の芳香環がパラ位で結合されたものが全芳香環の50モル%以上、より好ましくは70モル%以上を占める重合体が耐熱性、寸法安定性の点で好ましい。また芳香環上の水素原子の一部が塩素、フッ素、臭素などのハロゲン基(特に塩素が好ましい)、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基(特にメチル基が好ましい)、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基などの置換基で置換された芳香環が全体の30モル%以上、好ましくは50モル%以上であると、耐湿性、吸湿での

*ゾチアゾールおよびその前駆体、ポリスルホン系樹脂などを挙げることができる。本発明においては特に双極性非プロトン溶媒に溶解するものが好ましく芳香族ポリアミドが好適である。芳香族ポリアミドとは次の一般式1および/または一般式2で表される繰り返し単位を単独あるいは共重合の形で50モル%以上、好ましくは70モル%以上含むものであるのが望ましい。

【0013】

【化1】

【化1】



【0014】

【化2】

【化2】



【0015】ここで、Ar₁、Ar₂、Ar₃は、例えば、一般式3に示すような用いられ、X、Yは、-O-、-CH₂-、-CO-、-SO₂-、-S-、-C(CH₃)₂-などから選ばれるが、これらに限定されるものではない。更に、これらの芳香環上の水素原子の一部が塩素、フッ素、臭素などのハロゲン基(特に塩素が好ましい)、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基(特にメチル基が好ましい)、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基などの置換基で置換されているものも含み、また重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含むものである。

【0016】

【化3】

寸法安定性などが改善されるので好ましい。本発明においては、一般式1および/または一般式2で表される繰り返し単位が50モル%以上、好ましくは70モル%以上であるのが望ましく、これ未満の他の化合物の共重合や他のポリマーが混合されてもよい。

【0018】本発明の耐熱樹脂中には、本発明の効果が損なわれない範囲内で各種の添加剤や樹脂組成物、架橋剤などを含有してもよい。例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、有機、無機の粒子、顔料、染料、帯電防止剤、核剤、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、

ウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ゴム系樹脂、ワックス組成物、メラミン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、メチロール化、アルキロール化された尿素系架橋剤、アクリルアミド、ポリアミド、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、アジリジン化合物、各種シランカップリング剤、各種チタネート系カップリング剤などを挙げることができる。

【0019】これらの中でも、無機の粒子、例えばシリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナゾル、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カーボンブラック、ゼオライト、酸化チタン、金属微粉末などを添加した場合には易滑性、耐傷性などが向上するので特に好ましい。

【0020】本発明においては、上記の二軸配向ポリエステルフィルム上に溶媒に溶解した耐熱樹脂を塗布し、その後乾燥工程を経て剥離するが、塗布の方法は特に限定されるものではない。塗布は、溶媒に溶解した耐熱樹脂の粘度によって適宜に選択すれば良く、好ましい塗布方法を挙げれば、ダイコート、グラビアコート、リバースコート、リバースグラビアコート、ロールコートなどを用いることができる。これらの中でも粘度が高く厚く塗布する場合にはダイコート方式が特に好適である。

【0021】塗布する厚みは、耐熱樹脂の濃度、目的とする最終厚みによって当然変化するものであり、本発明において限定されるものではない。

【0022】塗布後の乾燥は、耐熱樹脂を溶解する溶媒を除去することを目的とするものであるが、必ずしもこの時点で完全乾燥させる必要はなく、触指において粘着性がない程度に乾燥されていれば良い。その後の延伸を考慮すると若干の溶剤の残留はむしろ好ましい。好ましくは、耐熱樹脂濃度が40重量%以上、更に好ましくは50重量%以上となるように乾燥するのが望ましい。乾燥後の剥離工程においては、ポリエステルフィルムと耐熱樹脂層との剥離応力が小さいほど剥離が容易で耐熱樹脂フィルムの品質上望ましい。剥離応力の目安としては90度剥離において50g/cm以下であるのが好ましく、より好ましくは30g/cm以下、最も好ましくは20g/cm以下である。

【0023】乾燥温度は、特に限定されないが、支持体とするポリエステルフィルムの寸法安定性の点から100℃以上200℃以下が望ましい。特に高温で乾燥する場合には幅方向をクリップで把持する方法をとるのが特に好ましい。剥離応力は、ポリエステルフィルムの配向結晶性や乾燥後の残留溶媒量によって決まるものであり、上記したような条件を満たす範囲において達成することができる。

【0024】剥離後の耐熱樹脂フィルムは、その機械的強度などを向上させるために長手方向および/または幅

方向に延伸される。延伸方法は逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法などのいずれ方法によってもよい。逐次二軸延伸法によって延伸する場合には、剥離後、100℃から200℃に予熱されたロール群を通過させ、その周速差によって延伸する方法が好ましい。延伸倍率は、耐熱樹脂フィルムの機械的強度を満足する条件とする必要があり、通常1.1倍から4.0倍の範囲が望ましい。

【0025】長手方向に延伸後のフィルムは、端部をクリップで把持しながら幅方向に延伸及び熱固定するテンターに導かれる。テンター内の温度は耐熱樹脂フィルムの種類によって適宜選択されるが、通常180℃以上300℃以下とするのが望ましい。

【0026】幅方向の延伸倍率は、特に限定されないが1.1~4倍の範囲とするのが望ましい。

【0027】また、幅方向に延伸する前あるいは延伸中において残留溶媒は、1重量%以下が好ましくは、より好ましくは0.7重量%以下、更に好ましくは0.5重量%以下とするのが望ましい。

【0028】塗布後の溶媒を除去する方法として、塗布後、予備乾燥工程を経て水中に浸漬し、溶媒を水に置換する方法を用いることもできる。この場合には長手方向の延伸は水中で行ってもよい。幅方向に延伸された耐熱樹脂フィルムは連続的に熱処理ゾーンに導き熱固定される。熱固定温度は、特に限定されないが、通常200℃以上300℃以下で約2秒~30秒間行われる。この過程で必要に応じて幅方向あるいは長手方向に0.5~5%程度のリラックスを行わせてもよい。

【0029】以下、その製造方法について具体的に記述するが、本発明は必ずしもこれに限定されるものではない。

【0030】すなわち、鏡面クロムメッキされたドラム上にセットされたダイコーターと乾燥ゾーンと長手方向に延伸するロール群と幅方向に延伸および熱固定するテンターとをこの順に具備した装置において、厚み100μmの二軸配向ポリエステルフィルム（東レ（株）製“ルミラー”T60）を支持体として使用し、巻出機より供給する。支持体は50℃に加熱されたクロムメッキ鏡面ドラム上に約半周密着させた後、上記工程の長手方向延伸前に設置された支持体巻き取り機に連結する。支持体を定速で走行させながらダイコーターより溶媒に溶解した耐熱樹脂溶液をドラムに巻き付かせた支持体フィルム上に塗布する。塗布後、約140℃に加熱されたフローティング方式の乾燥ゾーンを通過させ、予備乾燥を行った後、支持体と耐熱樹脂フィルムを剥離する。剥離した耐熱樹脂フィルムを長手方向に延伸するロール群に導く。長手方向に約1.5倍延伸後その端部をクリップで把持して245℃に加熱されたテンターに導き、幅方向に約1.8倍延伸する。その後、連続的に280℃で約5秒間熱固定を行い、必要に応じて冷却して巻き取り、耐熱樹脂フィルムを得る。また上記の方法において

ドラムに抱かせた支持体フィルムの安定走行のためにドラム面と支持体フィルムとの界面に薄い水膜を設けるとより安定した塗布ができるので好ましい。また、予備乾燥において熱風ゾーンを通過後、水槽に浸漬して溶媒と水を置換および水中で長手方向に延伸することもできる。この場合には上記の長手方向に延伸するためのロール群を通す必要はない。このような製造方法により、従来の金属ベルトによる傷や腐食の問題がなく、安定した品質の耐熱樹脂フィルムが得られると共に、支持体フィルムとコーター間の距離を接近させることができることにより高速化にも有利な製造法とすることができる。

【0031】

【特性の測定方法および効果の評価方法】本発明における特性の測定方法および効果の評価方法は次のとおりである。

(1) 支持体フィルム/耐熱樹脂層剥離応力

塗布乾燥後の積層体を幅1cmに切り出し、支持体フィルムから耐熱樹脂層の端部を剥離した後、20cm/分の速度で90度剥離を行い、剥離応力を求めた。

(2) 表面粗さ

JIS-B-0601に準じて(株)小坂研究所製の高精度薄膜段差計ET-10を用いてカットオフ0.08mmで耐熱樹脂フィルムの中心線平均粗さ(Ra)を測定した。測定面はポリエステルフィルム非接触面とした。

(3) ヤング率

JIS-Z1702に規定された方法に従ってテンシロン型引っ張り試験機を用い25℃65%RHにて測定した。

【0032】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

＜耐熱樹脂塗布溶液＞全芳香族ポリアミドフィルム(商品名:ミクトロン(東レ(株)製)をN-メチル-2-ピロリドンに固形分濃度10重量%となるように60℃で溶解した後、常温まで冷却し、粘度550ポイズの塗布液を作製した。

実施例1

支持体フィルムとして厚み100μmの二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製“ルミラー”T60)を用いた。クロムメッキ鏡面ドラム上にダイコーターを設置したコーターヘッド部分とフローティング方式による予備乾燥ゾーンと長手方向に延伸するためのロール群と幅方向および熱固定するためのテンターをこの順に具備した装置を用い、巻出機より支持体フィルムを巻出し、ドラム上のダイコーターで塗布できるようにドラムに約半周抱かせた後、予備乾燥ゾーンを通し、長手方向延伸前に剥離して支持体フィルムを巻き取

る巻き取り機にセットした。40m/分の速度で支持体フィルムを走行させ、ダイコーターよりあらかじめ調合した耐熱樹脂溶液を吐出し、支持体フィルム上に100μm厚になるように塗布した。その後連続的に140℃に加熱された予備乾燥ゾーンを15秒間通過させた後、耐熱樹脂フィルム層を剥離し、長手方向に延伸するロール群に導き、110℃で1.2倍延伸した。更にこのフィルムの端部をクリップで把持しながら250℃のテンターに導き、幅方向に1.5倍延伸した。その後、連続的に265℃で5秒間熱固定を行い、耐熱樹脂フィルムを得た。本製造方法において支持体フィルムと耐熱樹脂フィルムの剥離応力は12g/cmであり、極めて容易に剥離した。またRaも8nmと平滑性に優れ、ヤング率は15GPaの高剛性フィルムを得ることができた。

実施例2

実施例1の支持体フィルムに厚み50μmの二軸配向ポリエチレンナフタレートフィルム(Ra8nm)を用いた以外は実施例1と同様にして耐熱樹脂フィルムを得た。この方法における剥離応力は8g/cm、得られた耐熱樹脂フィルムの特性はRaが6nm、ヤング率が15GPaであり、極めて良好な特性を有する耐熱樹脂フィルムを得た。

比較例1

実施例1の支持体フィルムとして結晶配向完了前の未延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み100μm)を使用した以外は実施例1と同様にして耐熱樹脂フィルムを作製した。しかしながら、この方法では支持体フィルムと耐熱樹脂フィルム層が強固に接着し、剥離不可能であった。

30 比較例2

実施例1の支持体フィルムとして結晶配向が完了する前の1軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム(厚み100μm)を使用した以外は実施例1と同様にして耐熱樹脂フィルムを作製した。しかし、この方法では支持体フィルムと耐熱樹脂フィルムとの剥離応力が470g/cmと高く、剥離時に耐熱樹脂層が破れた。

【0033】

【発明の効果】本発明の耐熱樹脂フィルムの製造方法は、2軸方向に延伸され結晶配向が完了したポリエステルフィルムの少なくとも片面に溶媒に溶解した耐熱樹脂を主成分とする層を塗布し、その後、乾燥工程を経てポリエステルフィルムから耐熱樹脂層を剥離する工程と、剥離した耐熱性フィルムを長手方向および/または幅方向に延伸する工程と、延伸後熱固定する工程を有することを特徴とする耐熱樹脂フィルムの製造方法により従来の金属ベルト方式に比べ、フィルム品質が良好で生産性の良い耐熱樹脂フィルムを得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

B 2 9 L 7:00

F ターム(参考) 4F071 AA43 AA83 AF45 BB08 BC01
4F205 AA30 AA40 AE01 AG01 GA06
GC06 GE02 GE11 GF01 GF24
GW41
4F210 AA30 AA40 AE01 AG01 QA02
QA03 QC01 QC05 QC06 QG01
QG18 QW07